

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—39547

⑬ Int. Cl.³
B 32 B 27/36
B 29 D 23/03
B 65 D 1/00

識別記号

2 0 2

庁内整理番号
6921—4F
7639—4F
6862—3E

⑭ 公開 昭和59年(1984)3月3日

発明の数 4
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 耐ガス透過性に優れたポリエステル多層容器
およびその製造法

大津市堅田2丁目1番A—103
号

⑯ 出 願 人 東洋紡績株式会社
大阪市北区堂島浜2丁目2番8
号

⑰ 特 願 昭57—150496
⑱ 出 願 昭57(1982)8月30日
㉑ 発 明 者 明石達

明 細 書

1. 発明の名称

耐ガス透過性に優れたポリエステル多層容
器およびその製造法

2. 特許請求の範囲

1. 2種以上の熱可塑性樹脂からなる多層構造を有する容器であつて、最内層がエチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とする固有粘度0.55以上の熱可塑性ポリエステル樹脂、外層がエチレンイソフタレートの主たる繰返し単位とする固有粘度0.40以上の熱可塑性ポリエステル樹脂から構成され、かつ容器の肉薄部分が少なくとも一方向に配向されていることを特徴とする耐ガス透過性に優れた多層容器。

2. 最内層がエチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル樹脂、外層がエチレンイソフタレートの主たる繰返し単位とする熱可塑性ポリエステル樹脂から構成された多層構造を有する容器前駆成形体を形成し、次いで該容

器前駆成形体を、その温度がエチレンテレフタレートを繰返し単位とする熱可塑性ポリエステル樹脂のT_g(ガラス転移温度)以上の温度で、たて方向に1～4倍、よこ方向に2～7倍(容器よこ方向の周長倍率)延伸することを特徴とする耐ガス透過性に優れた多層容器の製造法。

3. 延伸を2軸延伸吹込成形で行なうことを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の製造法。

4. 容器前駆成形体を面積倍率(たて方向の延伸倍率×よこ方向の延伸倍率)で4倍以上延伸することを特徴とする特許請求の範囲第2項または第3項記載の製造法。

5. 少なくとも2種の熱可塑性樹脂からなる多層構造を有する容器であつて、最外層および最内層がエチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とする固有粘度0.55以上の熱可塑性ポリエステル樹脂、中間層がエチレンイソフタレートの主たる繰返し単位とする固有粘度0.40以上の熱可塑性ポリエステル樹脂から構成され、かつ容器の肉薄部分が少なくとも一方向に配向されていることを

特徴とする多層容器。

6. 外層および内層がエチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル樹脂からなり、中間層がエチレンイソフタレートを主たる繰返し単位とする熱可塑性ポリエステル樹脂から構成された多層構造を有する容器前駆成形体を形成し、次いで該容器前駆成形体をその温度がエチレンテレフタレートを主たる繰返し単位とする熱可塑性ポリエステル樹脂の T_g （ガラス転移温度）以上の温度でたて方向に1～4倍、よこ方向に2～7倍延伸することを特徴とする多層容器の製造法。

7. 延伸を2軸延伸吹込成形で行うことを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の製造法。

8. 容器前駆成形体を面積倍率（たて方向の延伸倍率×よこ方向の延伸倍率）で4倍以上延伸することを特徴とする特許請求の範囲第6項または第7項記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は耐ガス透過性に優れ、かつ透明度

- 3 -

のがある。

然しながらポリエチレンテレフタレートを主体とする熱可塑性ポリエステル樹脂からなる二軸配向した容器として、万全の性能を具備しているわけではなく、特に充填する内容物がガス遮断性を要求する食品の容器としてはその酸素に対するガスバリアー性の不足から不適当であつた。これまで高ガスバリアー性の機能を有する熱可塑性樹脂として、エチレン-酢酸ビニル共重合体、けいん化合物やステレン-アクリロニトリル共重合体等が知られているが、それぞれの単体からなる容器としては吸湿に対する抗力や衝撃抵抗に乏しかつたり、あるいは衛生性といった観点から実用に耐えるものはなかつた。

本発明者らは、PET樹脂がもつ優れた力学的性質、透明性、耐薬品性、衛生性を何ら損うことなく、酸素に対する遮断性を向上するべく鋭意研究を重ね、PEI樹脂との複合化により得られた多層構造を有する容器前駆成形体を特定の温度で、特定の割合に延伸すると優れたガスバリアー性と

- 5 -

の高い多層容器およびその製造法に関するものであり、更に詳しくは2種以上の熱可塑性樹脂からなる多層構造を有する容器であつて、最内層がエチレンテレフタレートを主たる繰返し単位とする熱可塑性ポリエステル樹脂（以下PET樹脂と略記）、外層がエチレンイソフタレートを主たる繰返し単位とする熱可塑性ポリエステル樹脂（以下PEI樹脂と略記）から構成されるか、もしくは最内層および最外層がPET樹脂からなり、中間層がPEI樹脂から構成され、且つ容器の肉薄部分が少くとも一方向に配向されていることを特徴とする多層容器およびその製造法に関する。

従来からポリエチレンテレフタレートを主体とする熱可塑性ポリエステル樹脂は、その素材の優れた力学的性質、ガスバリアー性、耐薬品性、保香性、衛生性などに着目されて各種の容器、フィルム、シートなどに加工され、包装材料として広範に利用されている。特に近年、ブロー成形技術ことに二軸延伸吹込成形技術の向上によりびんや缶といった中空容器としての利用も目覚ましいも

- 4 -

高い透明度を有する容器が得られることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は2種以上の熱可塑性樹脂からなる多層構造を有する容器であつて、最内層がPET樹脂、外層がPEI樹脂から構成されるか、もしくは最内層および最外層がPET樹脂、中間層がPEI樹脂から構成され、かつ容器の肉薄部分が少くとも一方向に配向されていることを特徴とする耐ガス透過性に優れ、且つ透明度の高い多層容器、および最内層がPET樹脂、外層がPEI樹脂から構成されるか、もしくは最内層および最外層がPET樹脂、中間層がPEI樹脂で構成された多層容器前駆成形体を形成し、次いで該容器前駆成形体を、その温度がPET樹脂の T_g （ガラス転移温度）以上、望ましくは $T_g + 15^\circ\text{C}$ 以上の温度でたて方向に1～4倍、よこ方向に2～7倍（容器よこ方向の周長倍率）延伸することを特徴とする耐ガス透過性に優れ、且つ透明度の高い多層容器の製造法に関するものである。なお、容器前駆成形体延伸時の加熱温度上限はPET樹脂の $2(T_g) + 15^\circ\text{C}$ が好まし

- 6 -

い。

本発明でいうPET樹脂とは、通常酸成分の80モル%以上、好ましくは90モル%以上がテレフタル酸であり、グリコール成分の80モル%以上、好ましくは90モル%以上がエチレングリコールであるポリエステルを意味し、残部の他の酸成分としてイソフタル酸、ジフェニルエーテル4,4'-ジカルボン酸、ナフタレン1,4-または2,6-ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、デカン1,10-ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、また他のグリコール成分としてプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、シクロヘキサングリメタノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、またはオキシ酸としてp-オキシ安息香酸、p-オキシエトキシ安息香酸等を含むポリエステル樹脂を意味する。また2種以上のポリエステルのブレンドによりエチレンテレフタレートが上記範囲とな

- 7 -

シン酸、デカン1,10-ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、また他のグリコール成分としてプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、シクロヘキサングリメタノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、またはオキシ酸としてp-オキシ安息香酸、p-オキシエトキシ安息香酸等を含むポリエステル樹脂を意味する。また2種以上のポリエステルのブレンドによりエチレンイソフタレートが上記範囲となるブレンドであつてもよい。

なお、本発明におけるPEI樹脂は必要に応じて着色剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、熱酸化劣化防止剤、抗菌剤、滑剤などの添加剤を適宜の割合で含有させることが出来る。

固有粘度が0.40未満では得られる容器の機械的強度が不十分となる。

従来、高ガスバリアー性樹脂として公知のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物を用いる場合

- 9 -

るブレンドであつてもよい。また、重合度の異なる樹脂のブレンドであつてもよい。

なお、本発明におけるPET樹脂は必要に応じて着色剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、熱酸化劣化防止剤、抗菌剤、滑剤などの添加剤を適宜の割合で含有させることが出来る。

本発明のPET樹脂の固有粘度は0.55以上有することが必要であり、更に好ましくは0.65～1.4である。

固有粘度が0.55未満では、容器の成型成形体が透明な非晶質状態で得られることが困難となる他、得られる容器の機械的強度も不十分となる。

また、本発明に使用されるPEI樹脂とは、通常酸成分の80モル%以上、好ましくは90モル%以上がイソフタル酸であり、グリコール成分の80モル%以上、好ましくは90モル%以上がエチレングリコールであるポリエステルを意味し、残部の他の酸成分としてテレフタル酸、ジフェニルエーテル4,4'-ジカルボン酸、ナフタレン1,4-または2,6-ジカルボン酸、アジピン酸、セバ

- 8 -

は、それ自体が結晶性樹脂であるためバリソン成形時に失透が生じ透明性が著しく低下する。もちろん延伸により薄層化すれば透明性は向上するものの、延伸されない部分たとえばびんの底部は、失透した状態で残るので外観上好ましくない。

また、スチレン-アクリロニトリル共重合体を用いた場合は、それ自身が非晶性樹脂であるため成形時に失透することはないが、そのガラス転移温度が高いためPET樹脂に適した延伸温度下では充分延ばされないという欠点をもっている。更に非晶性樹脂であるため延伸を施しても配向結晶化を誘起しないため、残存延伸応力により容器が変形するという欠点も有している。

これらの樹脂に対し、PEI樹脂自体本来は結晶性樹脂であるが、非晶化されやすく良好な透明性を与えると共にPET樹脂とは同種ポリマーであり、層間の接着性に著しく優れている。

PEI樹脂は耐ガス透過性において、PET樹脂より優れているが、耐熱性、表面硬度において劣り、配向結晶性も小さく、延伸した容器としての

- 10 -

強度も劣るため単体からなる容器としては不適当である。したがって、PET樹脂との複合により強度、耐熱性を満足する耐ガス透過性に優れた容器を得ることが可能である。また、多層化に際してはPEI樹脂はPET樹脂よりオリゴマー抽出量が多く耐薬品（耐内容物）性も劣るためPET樹脂を内層とする必要がある。容器表面傷防止のためPET樹脂単体容器と同等の容器表面硬度を必要とする場合にはPEI樹脂の外層に更に耐擦過傷性樹脂層を形成することが好ましい。該層の形成は前駆成形体の段階であつてもよく、また最終容器段階であつてもよい。特に好ましくは内外層をPET樹脂とし、中間層にPEI樹脂を使用し、多層構造の前駆成形体を成形し延伸成形することにより優れた要求性能を満たすことが可能である。多層容器の性能はPET樹脂、PEI樹脂層の厚構成比によつて変化するが、前駆成形体の成形可能範囲でありさえすればその構成比は任意に選ぶことができる。

本発明の容器としては、例えばびん、コップ等

- 11 -

を用い、単一の金型に1回の型締め動作で、熔融したPET樹脂およびPEI樹脂をタイミングをずらして連続的かつ交互に射出することにより、先に射出したPET樹脂を内、外表層に、後から射出したPEI樹脂を中間層に形成せしめることにより、あるいは多層押出成形機により形成した多層パイプの一端を有底化すること等によつて得られる。

また、パリソンあるいは多層パイプ前駆成形体の加熱は、通常ブロックヒーターや赤外線ヒーター等の通常の発熱体を有する加熱オーブン中で行うことが出来る。

本発明の構成成分からなる多層パリソンの場合の延伸温度はPET樹脂単体からなるパリソンの延伸温度とほぼ同じでよく、ポリエステル樹脂のガラス転移温度(T_g)と関係し、 $[T_g]$ 以上、望ましくは $[T_g+15]$ 以上 $2(T_g)+15^{\circ}\text{C}$ 以下の温度範囲、とりわけ $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度が好ましい。

予熱温度が低すぎる場合には、冷延伸によるミ

- 13 -

延伸を伴う成形方法により得られる容器が例示される。また、未延伸の積層シートを深絞り成形して得られる容器、積層パイプを延伸し定長に切断した後蓋を設けた缶状容器であつてもよい。

これらの容器を得る方法としては、例えばびんの場合、従来公知の押出吹込成形方法あるいは2軸延伸吹込成形方法があるが、2軸延伸吹込成形方法が有利である。2軸延伸吹込成形方法の場合、多層構造を有する膨張可能な幾何学的形状物、すなわち容器前駆成形体（以下パリソンと呼ぶ）を延伸温度に加熱した後、吹込金型内で軸方向に移動する延伸ロッドと圧縮気体の吹込みにより延伸させるか、あるいは軸方向に移動する多層パイプ前駆成形体を延伸温度に加熱し、送り速度と引き取り速度の差と圧縮気体の吹き込みにより延伸させてびんの形に賦形することが出来る。

多層構造を有するパリソンは、通常の射出成形機または複数の溶融射出装置を有する成形機により、内層から順次段階的に形成することにより、あるいは複数の射出シリンダーを有する成形機

- 12 -

クロバイドが容器に発生し、パール調外観を呈して失透することから好ましくない。

該多層パリソンを膨張延伸させる場合の延伸倍率は、たて方向に1～4倍、よこ方向に2～7倍必要であり、とりわけ面積延伸倍率（たて方向の延伸倍率×よこ方向の延伸倍率）で4～18倍が樹脂層間の接着性および透明性の点から特に好ましい。

以下実施例により本発明を説明する。また本発明で測定した主な特性の測定法を以下に示す。

- (1) ポリエステル樹脂の固有粘度 $[\eta]$ ；フェノール／テトラクロロエタン＝6／4（重量比）混合溶媒を用いて 30°C で測定した。
- (2) 透明度及び曇度；東洋精機社製ヘーズメータ-Sを使用し、JIS-K6714に準じ次式より算出した。

$$\text{透明度} = T_2 / T_1 \times 100 (\%)$$

$$\text{ヘーズ} = \frac{T_1 - T_2 (T_2 / T_1)}{T_2} \times 100 (\%)$$

- 14 -

T_1 : 入射光量

T_2 : 全光線透過量

T_3 : 装置による散乱光量

T_4 : 装置とサンプルによる散乱光量

(3) 酸素透過量 ; MOCON 社製酸素透過率測定器

Oxtrair 100 により、酸素透過量を 25℃にて測定。(cc/本・day・atm)

(4) 水蒸気透過量 ; JIS-Z-0208 に準じ 40℃、90%RHでのカップ法による重量増加から測定した。(g/m²・day)

(5) 引張特性 ; 巾 10mm のたんざく状試片を用いて東洋ポールドウイン社製テンシロンにより、チャック間 50mm、引張速度 50mm/min の条件下で、降伏強度、破断強伸度を測定した(23℃)。

(6) 表面損傷性 ; JIS K5400 塗料一般試験法(鉛筆引き試験)に準じ、各硬度鉛筆で引き試験後引き痕の残らない硬度の限界で判定(鉛筆硬度)。

(7) ガラス転移温度(T_g) ; パーキンエルマー社

- 15 -

実施例 2.

内層および外層を構成する PET 樹脂として、 $[\eta]=0.72$ のポリエチレンテレフタレートを使用し、中間層を構成する PEI 樹脂として $[\eta]=0.70$ のポリエチレンイソフタレートを使用し、名機製作所 MJ-140 マーブルジェット多層成形機を用い、内外層厚み各 1.25mm、中間層厚み 2.5mm の実施例 1 と同形状のバリソンを成形した。次いで実施例 1 と同様にして、同形状の中空容器を得た。

比較例 1.

$[\eta]=0.72$ のポリエチレンテレフタレートを使用し、名機製作所 M-100 射出成形機を用い、実施例 1、2 と同形状のバリソンを成形し、実施例 1、2 と同様に同形状の中空容器を得た。

比較例 2.

$[\eta]=0.70$ のポリエチレンイソフタレートを使用し、比較例 1 と同様にして、同形状の中空容器を得た。

- 17 -

製 DSC・IB を用い、20℃/min の昇温速度下で測定した。

(8) 融点(T_m) ; 同上

実施例 1.

内層を構成する PET 樹脂として、 $[\eta]=0.72$ のポリエチレンテレフタレートを使用し、外層を構成する PEI 樹脂として $[\eta]=0.70$ のポリエチレンイソフタレートを使用し、日本製鋼所製 N-95 型射出成形機を用い、厚さ 2.5mm の内層バリソンを成形した後金型を交換し外層を成形し、外径 35mm、長さ 140mm、肉厚 5mm の二層バリソンを得た。

次に、このバリソンを東洋紡績株式会社総合研究所で試作した成形機を用い、バリソン表面温度 100℃、ロッド移動速度 22cm/秒、圧縮気体圧 20kg/cm²G の条件下で延伸吹き込み成形し、全長 265mm、胴部の外径 80mm、直胴部肉厚 300μ、内容積 1000ml のビールびん形状の中空容器を得た。

- 16 -

比較例 3.

バリソン表面温度 60℃に変更し、その他は実施例 1 と同一条件とし、中空容器を成形したが、均一な形状物は得られなかった。

実施例 1、2、比較例 1、2、3 に用いたポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレートの T_g 、 T_m についての測定結果を表-1に示す。

表 - 1

| | ポリエチレンテレフタレート | ポリエチレンイソフタレート |
|------------------|---------------|---------------|
| ガラス転移点(T_g)℃ | 79 | 61 |
| 融点(T_m)℃ | 257 | 244 |

また、実施例 1、2、比較例 1、2 で得られた中空容器の性能評価を表-2に示す。

実施例 1、2 と比較例 1 の結果は、本発明により耐ガス透過性に著しい改良がなされたことを示している。実施例 1、2 と比較例 2 から本発明により十分な強度の容器が得られることが示されている。また、実施例 1 と実施例 2 の比較から表面

- 18 -

傷防止のための内外層PET樹脂の効果も示している。

表 - 2

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 比較例 1 | 比較例 2 |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 透 明 度 (%) | 89 | 88 | 88 | 89 |
| 靱 度 (%) | 1.3 | 1.4 | 1.4 | 1.3 |
| 酸素透過量 (cc/本・day・atm) | 0.12 | 0.12 | 0.30 | 0.08 |
| 水蒸気透過量 (g/m ² ・day) | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 引張降伏強度 (kg/cm ²) | 789 | 816 | 1106 | 667 |
| 引張破断強度 (kg/cm ²) | 837 | 876 | 1409 | 537 |
| 表面損傷性 (鉛筆硬度) | 6B以上 | 3B | 3B | 6B以上 |

特許出願人 東洋紡績株式会社